


⑬  **Europäisches Patentamt**
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 156 310
A2

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑳ Anmeldenummer: 85103306.8

㉑ Anmeldetag: 21.03.85

⑥ Int. Cl.⁴: **C 07 C 57/13**
C 07 C 51/567
//C23F11/12, C10M129/26

③① Priorität: 29.03.84 DE 3411531

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
02.10.85 Patentblatt 85/40

④④ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

⑦① Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

⑦② Erfinder: Bronstert, Klaus, Dr.
Gartenstrasse 26
D-6719 Carlsberg(DE)

⑦③ Erfinder: Vogel, Hans-Henning, Dr.
Hans-Purmann-Strasse 7c
D-6710 Frankenthal(DE)

⑦④ Erfinder: Rath, Hans Peter, Dr.
Friedhofstrasse 7
D-6718 Gruenstadt(DE)

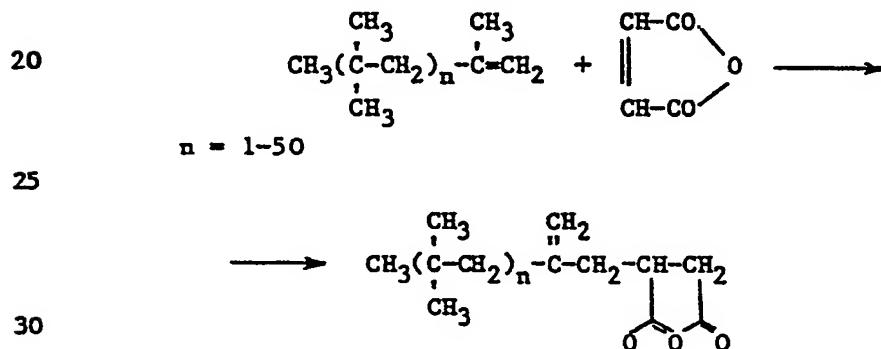
④⑤ Verfahren zur Umsetzung von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid und Verwendung der erhaltenen Bernsteinsäureanhydride zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln und Mineralöhlösmitteln.

⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von dimeren bis polymeren Isobutenderivaten, die ein mittleres Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel M_n von 100 bis 3000 aufweisen, mit Maleinsäureanhydrid im molaren Mengenverhältnis Maleinsäureanhydrid zu Olefin von 0,2 bis 3,0 in Gegenwart von 1 bis 5000 Gew.-ppm eines Alkoxids des Titans, Zirkons, Vanadins oder Aluminiums bei Temperaturen zwischen 150 und 280°C unter Bildung der entsprechenden Bernsteinsäureanhydride und deren Verwendung zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln oder Mineralöhlösmitteln.

EP 0 156 310 A2

Verfahren zur Umsetzung von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid und Verwendung der erhaltenen Bernsteinsäureanhydride zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln und Mineralölhilfsmitteln

- 05 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umsetzung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere von dimeren bis polymeren Isobutenderivaten, die ein mittleres Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel M_n von 100 bis 3000 aufweisen, mit Maleinsäureanhydrid im molaren Mengenverhältnis Maleinsäureanhydrid zu Olefin von 0,2 bis 3,0 in Gegenwart von
- 10 1 bis 5000 Gew.-ppm, bezogen auf das Olefin, eines Nebenreaktionen verhin-
dernden Zusatzstoffes bei Temperaturen zwischen 150 und 280°C unter Bil-
dung der entsprechenden Bernsteinsäureanhydride sowie deren Verwendung
zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln oder Mineralölhilfsmitteln.
- 15 Bei Umsetzungen von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid entstehen bei erhöh-
ten Temperaturen die entsprechenden Addukte z.B. nach dem folgenden Reak-
tionsschema:



- die Polyisobutylen-Bernsteinsäureanhydride. Für derartige Umsetzungen in der Wärme werden aber sehr lange Reaktionszeiten benötigt, beispielsweise
- 35 18 Stunden bei einer Temperatur von 230°C (vgl. US-A-3 306 901), so daß eine Beschleunigung der Additionsreaktion erstrebenswert ist.

- Es ist bereits bekannt, zur Erfüllung dieses Erfordernisses die Umsetzung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Maleinsäureanhydrid
- 40 in Gegenwart von katalytischen Mengen eines Zusatzstoffes vorzunehmen. So werden nach bekannten Verfahren die Reaktionszeiten auf ein zufriedenstel-
lendes Maß dadurch gesenkt, daß man die Additionsreaktionen in Anwesen-
heit geringer Mengen, im allgemeinen in Gegenwart von 1 bis 5000 Gew.-
-ppm, von Substanzen wie Furanderivate (vgl. US-A-4 388 471), Jod (vgl. GB-A-1 356 802), Brom (vgl. GB-A-1 480 453), eines α -Bromdialkylketons (vgl. US-A-3 953 475 und 3 954 812), Chlorwasserstoff oder Calciumbromid

(vgl. US-A-3 935 249), eines Hydantoinderivates (vgl. US-A-3 927 041), p-Toluolsulfonsäure (vgl. US-A-3 855 251), eines Nickelsalzes (vgl. GB-A-2 081 274) oder eines Bromphenols (vgl. US-A-4 278 604) ausführt.

- 05 Bei diesen bekannten Verfahren wird aber häufig das Olefin nur zu einem geringen Grade umgewandelt. Zudem besteht bei der Verwendung von Halogenverbindungen auch noch ein erhebliches Risiko wegen der Giftigkeit der entstandenen Reaktionsmischung und der Zersetzung von Polyisobutylen bei höheren Temperaturen. Die bekannten Verfahren weisen auch noch den Nach-
- 10 teil auf, daß sich während der Umsetzung Feststoffe von brauner bis schwarzer Farbe bilden, die die Kesselwandungen oder in schlimmeren Fällen das Reaktionsprodukt verschmutzen. Noch ungünstiger ist die Bildung harzartiger Rückstände, die das Reaktionsprodukt unbrauchbar machen, wenn es aufgrund des Molekulargewichtes nicht mehr destillativ gereinigt
- 15 werden kann.

- Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die oben erwähnten Nachteile zu vermeiden und ein Verfahren zur adduktbildenden Reaktion von Olefinen mit Maleinsäureanhydrid aufzufinden, bei dem der Umsatz beschleunigt, die
- 20 Ausbeute erhöht und die Harzbildung des Maleinsäureanhydrids vermindert wird.

- Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß in dem eingangs beschriebenen Verfahren als die Nebenreaktionen verhindernde Zusatzstoffe
- 25 Alkoxide des Titans, Zirkons, Vanadins oder Aluminiums verwendet werden. Bevorzugt werden C_2 - bis C_4 -Alkoxide eingesetzt.

- Als olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe kommen alle Verbindungen und deren Gemische in Frage, die endständige oder innenliegende Doppelbin-
- 30 dungen aufweisen und ein mittleres Molekulargewicht (M_n) zwischen 100 und 3000 besitzen.

- Unter olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen werden insbesondere monomere, oligomere oder polymere C_8 - bis C_{14} -Alkene verstanden, deren
- 35 Ketten gegebenenfalls verzweigt sind und die ein mittleres Molekulargewicht (Zahlenmittel) M_n von 100 bis 3000 aufweisen, wobei das mittlere Molekulargewicht M_n mit Hilfe des osmotischen Drucks der Chloroformlösung bestimmt werden kann. Zu den olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die der Additionsreaktion unterworfen werden, gehören beispielsweise
- 40 1-Octen, 2-Methyl-penten, 2-Methyl-5-propyl-1-hexen, 3-Cyclohexyl-1-buten oder die Oligomeren von C_2 - bis C_{20} -Olefinen, beispielsweise die Oligomeren von Ethylen, Propylen, 1-Buten, Isobuten, 1-Hexen, 1-Octen ect. sowie die Polyisobutene mit M_n von 250 bis 3000 und das Diisobuten. Bevor-

zugte olefinisch ungesättigte Kohlenwasserstoffe sind dimere bis polymere Isobutenderivate, also das Diisobuten, oligomere Isobutene mit M_n zwischen 200 und 350 und polymere Isobutene mit M_n zwischen 250 und 3000. Zur Herstellung der oligomeren und polymeren Isobutene wird auf die einschlägige Literatur verwiesen (vgl. z.B. H. Güterbock, "Chemische Technologie der Kunststoffe, Polyisobutylene", Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1959 oder "Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie", 4. Auflage, Band 19, 1980, Seiten 211 bis 223, Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim).

10

Die Umsetzung der olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäureanhydrid erfolgt im molaren Mengenverhältnis, d.h. im Stoffmengenverhältnis, bezogen auf Mole der Komponenten, Maleinsäureanhydrid zu Olefin von 0,2 bis 3,0, bevorzugt 0,5 zu 2,0. Insbesondere bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem äquimolare Mengen Olefin und Maleinsäureanhydrid eingesetzt werden können.

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen bei der Additionsreaktion des Maleinsäureanhydrids arbeitet man in Gegenwart von 1 bis 5000, bevorzugt 5 bis 1000 Gew.-ppm, bezogen auf das eingesetzte Olefin, eines Zusatzstoffes, der die gewünschte Additionsreaktion beschleunigen soll. Derartige Zusatzstoffe sind, wie eingangs erwähnt, bekannt. Sie bewirken eine Verringerung der Reaktionszeit und eine Erhöhung des Umsetzungsgrades des jeweiligen Olefins. Als hauptsächliche Nebenreaktion ist zu erwähnen die Bildung von Polymaleinsäureanhydrid, das als fester Rückstand anfällt, oder Polymaleinsäureanhydrid mit olefinischem Anteil aus radikalischer Copolymerisation von Olefin und Maleinsäureanhydrid, das meist in Form eines klebrigen Harzes anfällt.

Die Additionsreaktion unter Bildung der entsprechenden Bernsteinsäureanhydride erfolgt in der Wärme bei Temperaturen zwischen 150 und 280, bevorzugt 180 und 230°C. Die Umsetzung selbst kann in einem Rührautoklaven vorgenommen werden, ein Lösungsmittel ist nicht erforderlich. Die Reaktionszeiten liegen gewöhnlich bei bis zu 20 Stunden. Zweckmäßigerweise wird in Anwesenheit eines Inertgases so verfahren, daß im Reaktionsgefäß zu Beginn der Reaktion ein Druck zwischen 5 und 1000, bevorzugt 5 und 100 mbar eingestellt wird. Je nach Olefinkomponente herrscht nach dem Hochheizen auf Reaktionstemperatur in der Reaktionszone ein Druck von 1 bis 10 bar. Als Inertatmosphäre wird bevorzugt Stickstoff- oder Kohlendioxidatmosphäre verwendet. Nachdem die Reaktion beendet ist, läßt man abkühlen und arbeitet bevorzugt die Reaktionsmasse destillativ auf. Die Reaktionsteilnehmer sollen nach Möglichkeit wasserfrei sein.

- Nach erfindungsgemäßem Verfahren sollen als Zusatzstoffe Alkoxide, bevorzugt die C₂- bis C₄-Alkoxide, des Titans, Zirkons, Vanadins oder Aluminiums eingesetzt werden. Derartige Verbindungen sind an sich bekannt und beispielsweise im Alfa-Catalog 1981 der Firma Ventrums GmbH, Zeppelinstraße 7, D-7500 Karlsruhe 1 als sog. Alfa-Produkte aufgeführt. Insbesondere geeignete Alkoxide sind die Verbindungen: Titan(IV)butoxid = Ti(C₄H₉O)₄, Titan(IV)i-butoxid = Ti[(CH₃)₂CHCH₂O]₄, Titan(IV)ethoxid = Ti(C₂H₅O)₄, Titan(IV)i-propoxid = Ti(OC₃H₇)₄, Titan(IV)n-propoxid = Ti(C₃H₇O)₄, Zirkon n-butoxid-Butanolkomplex = (C₄H₉O)₄Zr.C₄H₉OH, Zirkon-i-propoxid = Zr(OC₃H₇)₃.C₃H₇OH, Zirkon-n-propoxid = Zr(OC₃H₇)₄, Vanadin(V)tri-n-butoxid-oxid = VO(OC₄H₉)₃, Vanadin(V)triethoxid-oxid = VO(OC₂H₅)₃, Vanadin(V)tri-i-propoxid-oxid = VO(OC₃H₇)₃, Vanadin(V)tris-n-propoxid-oxid = VO(OC₃H₇)₃, Aluminium-i-butoxid = Al(OC₄H₉)₃, Aluminium-n-butoxid = Al(OC₄H₉)₃, Aluminium-s-butoxid = Al(OC₄H₉)₃, Aluminium-t-butoxid = Al(OC₄H₉)₃ oder Aluminium-i-propoxid = Al(OC₃H₇)₃. Die erwähnten Alkoxide liegen in flüssigem Zustand, gegebenenfalls als Komplexverbindung mit dem entsprechenden Alkohol, vor und werden in dieser Form bei der Additionsreaktion verwendet. Sie werden mit einem Reinheitsgrad von 95 bis 99 Gew.%, bei den Alkoxiden des Aluminiums von 90 bis 99 Gew.%, eingesetzt. Die zu verwendenden Alkoxide sind in der Reaktionsmischung löslich.

- Die mit der Erfindung erzielbaren Vorteile sind insbesondere darin zu sehen, daß die Umsetzung der olefinisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäure auf eine Reaktionszeit zwischen 3,5 bis 7,0, bevorzugt 3,5 bis 5,0 Stunden, beschleunigt und das Olefin bei der Reaktion isomerisiert wird, wodurch eine Ausbeuteerhöhung erreicht wird. Gleichzeitig wird eine Minderung der Harzbildung oder Isomerisierung zu Fumarsäure aus Maleinsäureanhydrid beobachtet. Ein weiterer Vorteil ist die Abwesenheit von Lösungsmitteln und die Tatsache, daß keine halogenhaltigen giftigen Reaktionsprodukte entstehen.

- Die erhaltenen maleinisierten Olefinreaktionsprodukte mit mittleren Molekulargewichten (M_n) von 200 bis 350 werden zur Herstellung von Korrosionsschutzmitteln für wäßrige oder organische Systeme verwendet. Die erhaltenen Olefinbernsteinsäureanhydride mit mittleren Molekulargewichten (M_n) von 250 bis 3000 können auf einfache Weise in Verbindungen umgewandelt werden, die sich als Mineralöhlhilfsmittel wie Schmiermittelzusätze eignen. Hierzu können sie mit mehrwertigen Alkoholen in die entsprechenden Ester oder mit Aminen in die entsprechenden Salze, Amide oder Imide überführt werden, welche dann, z.B. in Schmieröle, eingemischt werden (vgl. GB-A-1 483 729 und GB-A-2 081 274). Derartige Verfahren sind bekannt, so daß sie hier nicht weiter erläutert werden müssen.

Beispiel 1

- 500 g Polyisobuten (M_n 930), 50 g Maleinsäureanhydrid und 500 ppm Titan(IV)n-butoxid $[Ti(C_4H_9O)_4]$ werden in einem 1 l Autoklav aus V2A-Stahl, der mit Magnetstäbchen gerührt wird, vorgelegt, mit Stickstoff gespült, auf 2 mbar evakuiert und dann im Ölbad auf 225°C unter starkem Rühren aufgeheizt. Nach 4 h bei 225°C wird der Reaktor entspannt und nicht umgesetztes Maleinsäureanhydrid (MSA) destillativ bei 2 mbar Vakuum abgetrennt.
- 10 Das verbleibende Reaktionsgemisch enthält 40 Gew.% nichtumgesetztes Polyisobuten (PIB) und 60 Gew.% Polyisobutenylbernsteinsäureanhydrid (PIBSA). Die Analyse erfolgt durch präparative, säulenchromatographische Trennung mit Kieselgel als Adsorbens, Hexan als Elutionsmittel für PIB und Toluol/Aceton im Gewichtsverhältnis 9:1 für PIBSA. Der endständige Doppelbin-
- 15 dungsanteil des unumgesetzten PIB beträgt 14 %. Ein Rückstand in fester oder harzartiger Form wird nicht im Produkt gefunden. Lediglich an Rührer und Wandungen finden sich Ablagerungen, die nach Entfernung von PIB und PIBSA durch eine Toluolwäsche in Aceton gelöst werden. Die Lösung wird in einen Kolben überführt, eingedampft und der Rückstand gravimetrisch be-
- 20 stimmt. Er beträgt weniger als 0,2 g.

Vergleichsbeispiel 1

- Bei völlig analoger Arbeitsweise gemäß Beispiel 1 ohne Titan(IV)n-butoxid wird ein Umsatz von nur 50 Gew.%, bezogen auf PIB, ein endständiger Doppelbindungsgehalt des unumgesetzten PIB von 14 % und ein Rückstand von 2,6 g gefunden. Darin ist auch ein fester Rückstand enthalten, der durch Druckfiltration des Ansatzes, Toluolwäsche des Filterrückstandes und anschließender Trocknung erhalten wurde.

30

Beispiel 2

- Ein technisches Gemisch aus 2,4,4-Trimethylpenten(1) und -(2) wird mit 500 ppm Titan(IV)n-butoxid $[Ti(C_4H_9O)_4]$ in einem 1 l V2A-Autoklav, der mit Magnetstäbchen gerührt wird, vorgelegt, mit Stickstoff gespült, auf 15 mbar evakuiert und dann im Ölbad auf 225°C aufgeheizt. Die Zugabe von 350 g MSA erfolgt mit einer Geschwindigkeit von 100 g/h und einer Startmenge von 50 g mittels Dosierpumpe. Nach 3 h ist diese Zugabe beendet und man läßt den Ansatz 4 h nachreagieren. Nach dem Abkühlen wird der Ansatz
- 40 filtriert und der Rückstand mit Toluol sorgfältig gewaschen und getrocknet.

Auch das Reaktionsgefäß wird mit Toluol gespült und der verbleibende Belag in Aceton gelöst und im Kölbchen eingedampft. Die Summe der Rück-

stände aus Filtration und Eindampfung ist kleiner als 0,2 g. Der Olefinumsatz beträgt 70 Gew.% und wird destillativ bestimmt, der MSA-Umsatz ist quantitativ. Der Anteil des Restolefins an 2,4,4-Trimethylpenten(1) ist 33 Gew.%.

05

Vergleichsbeispiel 2

Bei völlig analoger Arbeitsweise gemäß Beispiel 2 ohne Titan(IV)n-butoxid wird ein vergleichbarer Umsatz erzielt, jedoch 0,6 g Rückstand erhalten.
10 und im Restolefin einen 2,4,4-Trimethylpenten(1)-Gehalt von nur 11 %.

Umsetzung ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Maleinsäureanhydrid

Beispiel	Olefin Art	Menge [g]	MSA [g]	Zusatz [ppm]	Druck [mbar]	20°C	225°C	Tempe- ratur [°C]	Dauer [h]	Umsatz* [Gew. %]	Rückstand [g]	Doppelbin- dungsanteil in %** -C=CH ₂ CH ₃
1	PIB (M _n 930)	500	50	500	2	500-1200	225	225	4	57	<0,2	14
Vergleich	PIB (M _n 930)	500	50	-	2	500-1200	225	225	4	50	2,6	5
2	2,4,4-Tri- methylpenten	500	350	500	15	9-10 bar	225	225	7	70	0,2	33
Vergleich	"	500	350	-	15	9-10 bar	225	225	7	68	0,6	11

* bezogen auf Olefin

** bezogen auf die Gesamtheit der Doppelbindungen, die im nichtumgesetzten Olefin noch vorhanden sind

0156310

Patentansprüche

- 05 1. Verfahren zur Umsetzung von olefinisch ungesättigten Kohlenwasser-
stoffen, insbesondere von dimeren bis polymeren Isobutenderivaten,
die ein mittleres Molekulargewicht mit einem Zahlenmittel M_n von 100
bis 3000 aufweisen, mit Maleinsäureanhydrid im molaren Mengenverhält-
nis Maleinsäureanhydrid zu Olefin von 0,2 bis 3,0 in Gegenwart von 1
bis 5000 Gew.-ppm, bezogen auf das Olefin, eines Nebenreaktionen ver-
10 hindernden Zusatzstoffes bei Temperaturen zwischen 150 und 280°C
unter Bildung der entsprechenden Bernsteinsäureanhydride, dadurch
gekennzeichnet, daß als Zusatzstoffe Alkoxide des Titans, Zirkons,
Vanadins oder Aluminiums verwendet werden.
- 15 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß C_2 - bis C_4 -Alk-
oxide eingesetzt werden.
- 20 3. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Bernsteinsäureanhydride
mit mittleren Molekulargewichten M_n von 200 bis 350 zur Herstellung
von Korrosionsschutzmitteln.
4. Verwendung der nach Anspruch 1 hergestellten Bernsteinsäureanhydride
mit mittleren Molekulargewichten M_n von 250 bis 3000 zur Herstellung
von Mineralölhilfsmitteln.

25

30

35

40

THIS PAGE BLANK (USPTO)